

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Е. ДЯТКИНА

ОСНОВНОСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 15 XI 1947)

До настоящего времени не объяснены отличия в основности шестичленных азотистых гетероциклов от других соединений с иминным азотом, например повышенная основность пиридина по сравнению с хинонимином.

Большой интерес представляет также вопрос о причинах различий в основности разных шестичленных азотистых гетероциклов. Аддитивная энергия $\geq N^{\dagger}-H^{\dagger} \rightarrow \gg N^+ - H$ во всех случаях одинакова, так что если бы дело определялось только этой величиной, константы основности всех шестичленных гетероциклов должны были бы быть также примерно одинаковы. Однако опытные данные указывают на заметные отличия в константах основности, в частности, на понижение основности при переходе к соединениям с дополнительными конденсированными бензольными кольцами (пиридин, хинолин, акридин), а также на зависимость константы основности от положения гетероатома (хинолин, изохинолин).

Мы полагаем, что эти факты могут быть объяснены изменениями в условиях резонанса при переходе молекул в состояние иона. Наиболее существенным является при этом переход атома азота в состояние N^+ .

В предыдущей работе ⁽¹⁾ мы связали особенности гетероциклов с тем, что π -связь CN прочнее связи CC. При переходе от незаряженного азота к N^{\dagger} это отличие связей CN и CC должно еще усиливаться. Действительно, известно, что азот в состоянии N^{\dagger} образует более прочные связи, чем незаряженный азот. Поэтому можно ожидать, что система с N^{\dagger} характеризуется большим значением резонансного интеграла γ , чем соответствующая система CN. Согласно нашим расчетам, у гетероциклических молекул с гетероатомом внутри системы сопряженных связей энергия резонанса увеличивается с ростом γ . Поэтому при переходе, например, пиридина в ион



$N^+ - H$ выигрывается некоторая добавочная энергия резонанса и, следовательно, можно ожидать, что пиридин должен быть более основным, чем соединение с локализованной π -связью CN. С другой стороны, у хинонимина, в котором иминный атом азота находится на конце системы сопряженных связей, энергия резонанса, как показывают наши расчеты для систем с гетероатомом на конце цепи ⁽²⁾, с ростом γ убывает. Для таких соединений можно ожидать пониженной основности по сравнению с имидами с локализованной π -связью CN. Это и обуславливает повышенную основность пиридина ($K_B = 1,71 \cdot 10^{-9}$) по сравнению с хинонимином ($K_B = 1 \cdot 10^{-10}$). С этой же точки зрения можно подойти к вопросу о различии в основности разных гетероциклов. Можно высказать предположение, что система будет обладать тем большей основностью, чем больше повышение

энергии резонанса при увеличении γ , например при росте γ от $\sqrt{2}$ до 2.

Т а б л и ц а 1

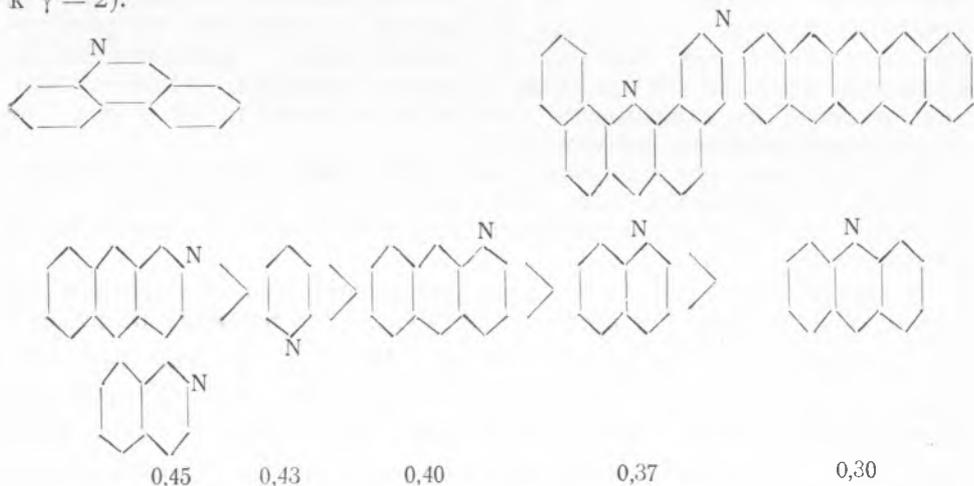
Вещество	k_B *	Изменение энергии резонанса при переходе от $\gamma = \sqrt{2}$ к $\gamma = 2$
Пиридин	$1,1 \cdot 10^{-9}$	+0,43
Хинолин	$6 \cdot 10^{-10}$	+0,37
	$3,2 \cdot 10^{-10}$ *	
Изохинолин	$3,6 \cdot 10^{-10}$	+0,45
Акридин	$3 \cdot 10^{-10}$	+0,30

* Приведенные данные для всех веществ, кроме изохинолина, получены из потенциометрических измерений. Для изохинолина имеются только колориметрические данные Кольгоффа. Их можно сравнивать только с колориметрическими данными для других веществ, так как для хинолина колориметрические данные (отмеченные звездочкой) не совпадают с потенциометрическими. Для нас существенно лишь то, что, по этим данным, изохинолин обладает большей основностью, чем хинолин.

При сопоставлении величин этих изменений с опытными данными (табл. 1) обнаруживается наличие общего качественного соответствия.

Расчетные данные объясняют тот факт, что хинолин обладает меньшей основностью, чем пиридин, а акридин — еще меньшей. На основании расчетных данных можно далее попытаться судить об основности гетероциклов, для которых нет опытных данных по константам основности. Различные гетероциклы можно расположить в следующий ряд

(внизу указан прирост энергии резонанса при переходе от $\gamma = \sqrt{2}$ к $\gamma = 2$).



В заключение выражаю искреннюю благодарность проф. Я. К. Сыркину за постоянное внимание и интерес к работе.

Поступило
15 XI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Е. Дяткина, ЖФХ, 21, в. 9 (1947). ² М. Е. Дяткина, ДАН, 58, № 6 (1947).